

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 4 月 18 日 (18.04.2002)

PCT

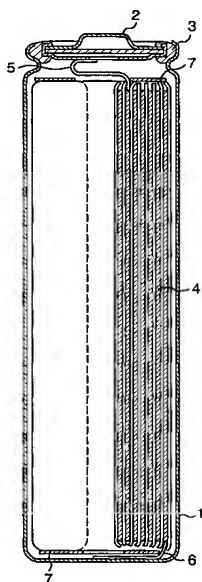
(10) 国際公開番号
WO 02/31904 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **H01M 10/40** 大字門真1006番地 Osaka (JP). 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07434
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 29 日 (29.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-311626
2000 年 10 月 12 日 (12.10.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 庄一郎 (WATANABE, Shoichiro) [JP/JP]; 〒636-0114 奈良県生駒郡斑鳩町法隆寺西 1-3-40 Nara (JP). 後藤 周作 (GOTO, Shusaku) [JP/JP]; 〒570-0032 大阪府守口市菊水通 1-16-22-329 Osaka (JP). 高木 優 (TAKAGI, Masaru) [JP/JP]; 〒570-0008 大阪府守口市八雲北町 2-26-3 Osaka (JP). 石田 澄人 (ISHIDA, Sumihito) [JP/JP]; 〒570-0008 大阪府守口市八雲北町 2-26-3-512 Osaka (JP). 浜本 俊一 (HAMAMOTO, Toshikazu) [JP/JP]. 植木 明 (UEKI, Akira) [JP/JP]. 安部 浩司 (ABE, Koji) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE FOR NON-AQUEOUS CELL AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水系電池用電解液および非水系二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary cell using a rechargeable positive electrode and negative electrode and a non-aqueous electrolyte, characterized in that the electrolyte contains a combination of a plurality of electrolyte additives, preferably a combination of two or more from o-terphenyl, triphenylene, cyclohexylbenzene and biphenyl. The secondary cell is excellent in safety and storage characteristics.

(57) 要約:

再充電可能な正極と負極と非水電解液とを用いる非水電解液二次電池において、電解液添加剤を複合的に好ましくは、o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルから2種以上を組み合わせ構成し、安全性と保存特性に優れた電池を提供する。



WO 02/31904 A1



の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

非水系電池用電解液および非水系二次電池

5 技術分野

本発明は、電池の高温保存時の回復特性を改善しつつ過充電時の安全性を確保できる非水系電解液およびこの電解液を用いた非水系二次電池に関する。

背景技術

近年、A V機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化
10 が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。この中でリチウムを活性物質とする負極を用いた非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

上述の電池では、正極活性物質に4 V級の電圧を示すリチウム含有金属酸化物が
15 用いられ、負極には例えば炭素質材料などのリチウムをインターカレート、デインターカレートできる材料が用いられる。

このような、非水電解液電池において、安全性の確保は最も重要な課題の一つである。

特に、リチウムイオン二次電池においては、例えば、充電制御回路の故障等により
20 より所定の充電電圧を超えて充電された場合、過充電状態となり、正極のリチウムイオンが過剰に引き抜かれて負極に移動し、所定の設計容量以上のリチウムが負極に吸蔵もしくは負極表面に金属リチウムとして析出することになる。このような状態で更に強制的に充電を続けた場合、電池の内部抵抗が上昇し、ジュール熱による発熱が非常に大きくなり、異常発熱や最悪の場合熱暴走に至る場合がある。
25 る。このような異常発熱時に電池外部に温度感知型の電流遮断スイッチ（例えば正特性サーミスタ（PTC）や温度ヒューズ）を設ける事によってよりの確に電流を遮断し、安全性を確保することが出来る。また、過充電の課題を解決するために例えば（米国特許4 9 4 3 4 9 7号明細書）に記載されるように電池の内圧変化を感知して充電電流を遮断する手段等が一般的に用いられている。

しかし、この様な機械的電流遮断機構では、コストダウンが難しい上、電池が小型、薄型化するに従い、構造的に電池内部に挿入することが困難になってきている。

この様な課題に対し、電解液に可逆的な酸化還元反応を起こす添加剤を電池内に
5 に添加し、レドックスシャトルとして電池内に投入された電気エネルギーを自己消費する方法が提案されている。

(例えば、特開平1-206571号公報、特開平6-338347号公報、特開平7-302614号公報など)。

しかし、このようなレドックスシャトルを用いた方法では、過充電電流が大き
10 くなった場合、電荷移動反応速度、リチウムイオンの移動速度に限界があるため十分に安全であるとは言えない。

この様な課題に対し、例えば特開平9-50822号公報、特開平10-50342号公報、特開平9-106835号公報、特開平10-321258号公報、特許番号2939469号、特開2000-58117号公報では電池内にメト
15 キシ基とハロゲン基を有する芳香族化合物、ビフェニルやチオフェン、芳香族エーテル化合物を添加し、過充電時にこれらの添加剤が重合することにより温度上昇を引き起こし安全性を確保する手段が提案されている。

発明の開示

異常発熱時に電池外部に温度感知型の電流遮断スイッチ（例えば正特性サーミ
20 スタ（PTC）や温度ヒューズ）を設けた電池の場合、過充電時の電流が定格容量の5～6倍以上の過大な電流（5～6C）が流れた場合には電流により素子自体が発熱し、抵抗が増大することによって電流を遮断し、安全性を確保することが出来るが、通常電池が充電、放電時に使用する電流（最大でも1～2C以下）においては温度上昇が不十分で抵抗の上昇が起こらない。このような電流値で過
25 充電が行われた場合、これらの方法では安全性を十分に確保できない。当然、通常使用する電流領域にて抵抗が大きくなるように設定してしまうと本来の電池の性能が損なわれてしまう事は言うまでもない。

また、上述したメトキシ基とハロゲン基を有する芳香族化合物、ビフェニルやチオフェン、芳香族エーテル化合物などの添加剤を電池内に添加した場合、通常

使用する電流領域においては添加剤が過充電状態になった際に電極上で重合し、安全性が向上することが確認された。

- しかし、これらの添加剤は過充電時の安全性を確保するためには1重量%以上を添加しなければ十分でないが、添加量が多い場合、例えば夏期の車中放置を想定した環境試験（80℃）保存試験では、これらの添加剤が部分的に反応し活物質を被覆するため電池特性の著しい低下を招くことがわかった。

- このような現象は電池が高温環境下にさらされることによってこれらの添加剤の酸化重合電位が低下するとともに、充電された電極の中の電位分布が均一ではなく部分的に高い箇所が存在し、通常の電池使用電位環境下にあっても添加剤が反応したものと考えられた。

このような保存劣化の問題を解決するために例えば酸化重合開始電位の高い添加剤（例えばシクロヘキシルベンゼン）を用いれば保存劣化の問題については解消できるがこの場合、逆に肝心の過充電時に添加剤の反応が反応電位が高いため、過充電の安全性が十分確保できない。

- 本発明はこのような課題を解決するものであり、過充電時の安全性を確保しながら高温保存特性に優れた電池を供するものである。

- 本発明は、かかる問題を解決するために非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電解液において前記非水系溶媒中に酸化重合反応電位の異なる2種以上の有機化合物を添加するものである。好ましくは、それぞれの有機化合物の系において、相対的に酸化反応電位の低い有機化合物を極少量、好ましくは電解液の総量に対して0.01重量%以上1.0重量%未満添加することにより、保存時の回復特性と過充電時の安全性を制御する。具体的には、好ましくは α -テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上を含有させるものである。

- 添加の形態として例えば非水系溶媒中に1.0重量%以上3.0重量%以下の α -テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されている事が望ましい。

また、非水系溶媒中に1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されている事

が望ましい。

また、非水系溶媒中に 1.0 重量%以上 5.0 重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満の *o*-テルフェニルが含有されている事が望ましい。

- 5 また、前記非水系溶媒中に 1.0 重量%以上 5.0 重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満の *o*-テルフェニルと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満のビフェニルが含有されている事が望ましい。

- また、前記非水系溶媒中に *o*-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水溶媒に対して 0.4～5 重量%であることが望ましい。
- 10

このような有機化合物は正極はリチウム含有金属酸化物を含む材料、負極はグラファイトを含む材料である場合に特に有効であり、前記非水系電解液は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水系溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解されている電解液である場合により効果を発揮する。

- 15 環状カーボネートは、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、およびブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) から選ばれる少なくとも一種以上であることが望ましい。

- また、前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、およびエチルメチルカーボネート (EMC)、メチル
- 20 プロピルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート (EPC) から選ばれる少なくとも一種以上であることが望ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施例および比較例における円筒形電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明において、酸化重合反応電位の異なる 2 種類以上の有機化合物を電解液に添加することにより保存時の回復特性と過充電時の安全性を制御することが出来る。

非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電池用電解液中に含有される酸化重合電位の異なる有機化合物の具体例として、*o*-テルフェニル、トリフェニレ

ン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルが挙げられる。その含有量は、相対的に酸化重合電位の高い有機化合物の重量は、非水電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下が好ましい。また、相対的に酸化重合電位の低い有機化合物の重量は非水電解液の総量に対して0.01重量%以上1.0重量%未満
 5 が好ましい。さらには、相対的に酸化重合反応電位の高い有機化合物と相対的に酸化重合反応電位の低い有機化合物の重量比として、好ましくは20対1以上、2対1以下である。さらに好ましくは、10対1以上、4対1以下である。

保存時の回復特性向上のためには、相対的に酸化重合開始電位の低い有機化合物（例えばビフェニル）の添加量が少ない方が好ましいが、逆に過充電の安全性
 10 を確保するためには出来るだけ過充電時にこれらの有機化合物が反応しなければならず、すなわち添加量が多い方が好ましい。

本発明では酸化重合反応電位の異なる2種以上の有機化合物（以下、添加剤という場合がある）を使用し、この系において相対的に酸化重合開始電位の低い化合物（例えばビフェニル）の添加量を極端に低減することにより優れた保存特性
 15 を維持しつつ、一方、過充電時にはこれらの添加剤がわずかながらも反応することによって過充電時の分極が大きくなり、酸化重合開始電位の高い添加剤（例えばシクロヘキシルベンゼン）が早期に反応し、安全性が確保できる。これにより、それぞれの添加剤単独では得られなかった保存時の回復性と過充電時の安全性確保の両方を達成することが出来るものである。

20 本発明における添加剤はレドックスシャトルを目的としていないので酸化反応は不可逆であることが望ましく、酸化還元反応の可逆性を目的とした特開平7-302614号公報、特開平9-50822号公報とは目的が異なるものである。

本発明で正極活物質に用いる好ましいリチウム含有複合酸化物としては、

Li_xCoO_z 、 Li_xNiO_z （米国特許第4302518号）、
 25 Li_xMnO_z 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ （特開昭63-299056号公報）、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ （ $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ）、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_z$ （ $\text{M}=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zr}$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2(1-y)}\text{M}_{2y}\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Na}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Pb}, \text{Sb}$ ）

(ここで $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 1.0$ 、 $f = 0.9 \sim 0.98$ 、 $z = 1.9 \sim 2.3$ 、 $a + b + c = 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$) などがあげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

- 5 本発明で正極活物質に用いるリチウム含有複合酸化物はリチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物とコバルト、マンガンあるいはニッケル等の遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物等を所望の組成に応じて粉碎混合し、焼成する、もしくは溶液反応により合成することができる。特に焼成法が好ましく、焼成温度は、混合された化合物の一部が分解、熔融する温度の $250 \sim 1500$
 10 $^{\circ}\text{C}$ である。焼成時間は $1 \sim 80$ 時間であることが好ましい。焼成ガス雰囲気としては、空気、酸化雰囲気、還元雰囲気いずれでもよく特に限定されない。

本発明においては、複数の異なった正極活物質を併用してもよい。

- 正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チ
 15 タン、炭素であるが特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。また、形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられ、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

- 20 本発明で用いられる負極材料としては、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。

- 炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカー
 25 ーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系）、不定形炭素、有機化合物の焼成された炭素などが挙げられ、これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。これらの負極材料を複合

して用いても良く、例えば、炭素と合金、炭素と無機化合物などの組み合わせが考えられる。

本発明においては正極活物質にLiが含有されているため、Liを含有しない負極材料（炭素など）を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない負極材に、少量（負極材100重量部に対し、0.01～10重量部程度）のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性となっても、上記負極材に含有させたLiで補充することができるので好ましい。上記のように負極材にLiを含有させるには、例えば、負極材を圧着した集電体上に加熱・溶融したリチウム金属を塗布して負極材にLiを含浸させたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドーピングさせたりすればよい。

負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。

また、形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられ、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。厚みは、特に限定されないが、1～500μmのものが用いられる。

本発明における非水電解液は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、メチルイソプロピルカーボネート（MIPC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの非環状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の非環状エ

ーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エー
 ル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン等や磷酸トリメチル・磷酸
 トリエチル・磷酸トリオクチルなどのアルキル磷酸エステルやその弗化物を挙げ
 ることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状
 5 カーボネートと非環状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと非環状
 カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系を主成分とすることが好
 ましい。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、
 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、
 10 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiN
 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ （特開昭57-74974号公報）、
 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$
 等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合
 わせて使用することができるが、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。
 15 本発明における特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメ
 チルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩として LiPF_6 を含む電解液
 である。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物
 質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。リチウム
 塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が
 20 好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

この電解液は、通常、多孔性ポリマー、不織布などのようなセパレータに含浸
 あるいは充填させて使用される。

また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いること
 もできる。上記有機固体電解質とは、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプ
 25 ロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデンなどやこれらの誘導体、混合物、複
 合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘ
 キサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキ
 サイドの混合物が好ましい。

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、

絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、 80°C 以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、電

5 極シートより脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレーターの厚みは、一般的には、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

- 10 電池の形状はシート型、円筒型、扁平型、角型などいずれにも適用できる。また、電池の形状がシート型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて主に用いられる。

尚、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

- 15 本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここで $0 \leq x \leq 1$ ）を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料として
- 20 は合金、炭素質材料等少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、
- 25 物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレナーポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいはそれらに酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどの脂肪族カルボン酸

- エステル化合物を加えた組合せ、リチウム塩として、 LiPF_6 を含むことが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、特に限定するものではなく、シリンダー、扁平、角型その他のいずれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備えることが好ましい。

実施例

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

（実施例 1）

- 10 図 1 に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において、1 は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2 は安全弁を設けた封口板、3 は絶縁パッキングを示す。4 は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されてケース 1 内に収納されている。そして上記正極からは正極リード 5 が引き出されて封口板 2 に接続され、負極からは負極リード 15 6 が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。7 は絶縁リングで極板群 4 の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極板等について詳しく説明する。

- 正極は Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、 900°C で 10 時間焼成して合成した LiCoO_2 の粉末の重量に対して、アセチレンブラック 3 %、フッ素樹脂系結着剤 7 %を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて正極合剤ペーストとした。正極集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミ箔表面に正極合剤ペーストを塗工し、乾燥後圧延して厚さ $0.18\ \text{mm}$ 、幅 $37\ \text{mm}$ 、長さ $390\ \text{mm}$ の正極板とした。

- 負極はメソフェーズ小球体を 2800°C の高温で黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を用いた。このメソフェーズ黒鉛の重量に対して、スチレン／ブタジエンゴム 3 %を混合した後、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこの負極合剤ペーストを厚さ $0.02\ \text{mm}$ の Cu 箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して、厚さ $0.20\ \text{mm}$ 、幅 $39\ \text{mm}$ 、長さ $420\ \text{mm}$ の負極板とした。

そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.018mm、幅45mm、長さ840mmのポリエチレン製セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径17.0mm、高さ50.0mmの電池ケースに納入した。電解液にはECとEMCを30:70の体積比で混合した溶媒に1モル／リットルの LiPF_6 を溶解したものを扱い、電解液の添加剤として、*o*-テルフェニルを電解液の総量に対して2重量%、トリフェニレンを電解液の総量に対して0.2重量%添加し、これを注液した後封口し、本発明の電池1（電池容量800mAh）とした。

（実施例2）

10 電解液の添加剤として、シクロヘキシルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、ビフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%添加した以外は（実施例1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池2とした。

（実施例3）

15 電解液の添加剤として、シクロヘキシルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、*o*-テルフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%添加した以外は（実施例1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池3とした。

（実施例4）

20 電解液の添加剤として、シクロヘキシルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、ビフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%、*o*-テルフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%添加した以外は（実施例1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池4とした。

（実施例5）

25 電解液の添加剤として、シクロヘキシルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、ビフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%、*o*-テルフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%、トリフェニレンを電解液の総量に対して0.1重量%添加した以外は（実施例1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池5とした。

（比較例1）

比較例として電解液の添加剤を加えない以外はすべて実施例 1 と同様に構成した電池を比較の電池（電池 6）とした。

（比較例 2）

比較例として、電解液の添加剤としてビフェニルを電解液の総量に対して 2．

- 5 0 重量％用いた以外は（実施例 1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池（電池 7）とした。

（比較例 3）

比較例として、電解液の添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを電解液の総量に対して 2． 0 重量％用いた以外は（実施例 1）と同様に渦巻型の筒型電池を構

- 10 成した。これを比較の電池（電池 8）とした。

（比較例 4）

比較例として、電解液の添加剤として o-テルフェニルを電解液の総量に対して 2． 0 重量％用いた以外は（実施例 1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池（電池 9）とした。

- 15 （比較例 5）

比較例として、電解液の添加剤としてビフェニルを電解液の総量に対して 0． 2 重量％用いた以外は（実施例 1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池（電池 10）とした。

- 20 次に、過充電試験として本発明の電池 1 ～ 5 と比較の電池 6 ～ 9 を環境温度 20℃で、充電状態からさらに 0． 8 A（1 C）で各 20 セルずつ過充電を行い、電池が異常発熱するかどうかを確認した。表 1、2 に 20 セル中異常発熱が発生したセル数を示した。

また、高温保存試験として充電状態の電池を 80℃に 4 日間放置し、その後の 1 C での放電容量を保存前の 1 C 放電容量と比較し、保存回復率を計算した。

- 25 （保存回復率＝（保存後の 1 C 放電容量）／（保存前の 1 C 放電容量） x 100（％））

表 1 (実施例)

No.	添加物	異常発熱発生率	保存回復率(%)
1	o-テルフェニル(2%) +トリフェニレン(0.2%)	0 / 20	75
2	シクロヘキシルベンゼン(2%) +ビフェニル(0.2%)	0 / 20	85
3	シクロヘキシルベンゼン(2%) +o-テルフェニル(0.2%)	2 / 20	82
4	シクロヘキシルベンゼン(2%) +ビフェニル(0.2%) +o-テルフェニル(0.2%)	0 / 20	84
5	シクロヘキシルベンゼン(2%) +ビフェニル(0.2%) +o-テルフェニル(0.2%) +トリフェニレン(0.1%)	0 / 20	83

表 2 (比較例)

No.	添加剤	異常発熱発生率	保存回復率(%)
6	なし	20 / 20	87
7	ビフェニル(2%)	0 / 20	17
8	シクロヘキシルベンゼン(2%)	13 / 20	85
9	o-テルフェニル(2%)	7 / 20	69
10	ビフェニル(0.2%)	14 / 20	82

5 表2に示したように、添加剤がない電池6については、過充電を行った場合、20セル中全てのセルにおいて異常発熱の現象が認められた。従来では、充電電圧の保護回路と、電流遮断機構による複数の安全性機構を設けることによって電池の安全性を確保してきたが、例えば本比較例1の様に安全性保護を行わない場合はこのような異常発熱が起こりうる。

10 過充電の添加剤としてビフェニルを添加した比較例2の電池7では、過充電を行っても異常発熱は起こらず安全性は確保出来るが、高温保存での回復率は17%と非常に低いことがわかる。

この電池を保存後分解し、分析をすると正極の表面に重合生成物と思われる被膜が生成しており、リチウムイオンの充放電反応を阻害することによって回復率が低下したものと推測された。

15

また、反応開始電位の高いシクロヘキシルベンゼンのみを添加した比較例 3 の電池 8 では、高温保存時の回復率は 85% と高く、添加剤なしの電池 6 と遜色ない特性を示すが、過充電での安全性は十分でなく、半分以上の電池が異常発熱に至った。

- 5 また、反応開始電位の比較的高い *o*-テルフェニルでは過充電の発火率はやや低下するものの完全ではなく、また、保存時の回復率も十分でない。

反応開始電位の低いビフェニルの添加量を低減すると比較例 5 の電池 10 のように保存時の回復率は向上するが、過充電時の安全性がやはり確保できない。

- 10 このように、過充電安全性と高温保存特性を単独の添加剤で確保するのは容易でない。

- このような比較例の電池に対し、本発明の電池 1～5 のような 2 種類以上の添加剤を添加した電池においては、それぞれの系において相対的に反応開始電位の低い添加剤（ビフェニル、*o*-テルフェニル、トリフェニレン）を少量添加することによって、保存時の回復率は向上し 70% 以上を保持するとともに、過充電時にはわずかに反応した反応開始電位の低い添加剤が過充電時の分極を大きくするため、反応開始電位の高い添加剤が早い段階で反応を開始し過充電の安全性が向上し、保存時の回復特性が良好で且つ、過充電安全性の良好な電池が実現できた。
- 15

- 20 過充電の安全性を維持する意味からシクロヘキシルベンゼンの添加量は 1.0 重量%以上 5.0 重量%以下であることが望ましい。

また、保存時の回復特性維持の意味からビフェニル、トリフェニレンの添加量は 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満であることが望ましい。

産業上の利用可能性

- 25 以上のように本発明では、電解液の添加剤を複合的に組み合わせることにより過充電に対して高い安全性を示し且つ、高温保存時の回復特性の良好な電池を提供することが出来る。

このような非水電解液二次電池を用いることによって安全性が高い携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、ロードレベリング用電源などの機器を提供することができる。

請求の範囲

1. 非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電解液であって、前記非水系電解液に酸化重合電位の異なる2種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が
5 相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系電池用電解液。

2. 前記酸化重合電位の異なる有機化合物として、*o*-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上が含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池
10 用電解液。

3. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上3.0重量%以下の*o*-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

4. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。
15

5. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満の*o*-テルフェニルが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

6. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満の*o*-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。
20

7. *o*-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して0.4
25 ～5重量%であることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

8. リチウム含有金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極を備えた非水系電池用電解液において、前記非水系電解液は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非

水系溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解されている電解液であって、さらに、酸化重合電位の異なる２種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系電池用電解液。

- 5 9. 前記酸化重合電位の異なる有機化合物として、*o*-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも２種類以上が含有されていることを特徴とする請求項８記載の非水系電池用電解液。

- 10 10. 前記非水系電解液の総量に対して１．０重量％以上３．０重量％以下の*o*-テルフェニルと０．０１重量％以上１．０重量％未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項８記載の非水系電池用電解液。

11. 前記非水系電解液の総量に対して１．０重量％以上５．０重量％以下のシクロヘキシルベンゼンと０．０１重量％以上１．０重量％未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項８記載の非水系電池用電解液。

- 15 12. 前記非水系電解液の総量に対して１．０重量％以上５．０重量％以下のシクロヘキシルベンゼンと０．０１重量％以上１．０重量％未満の*o*-テルフェニルの両方が含有されていることを特徴とする請求項８記載の非水系電池用電解液。

- 20 13. 前記非水系電解液の総量に対して１．０重量％以上５．０重量％以下のシクロヘキシルベンゼンと０．０１重量％以上１．０重量％未満の*o*-テルフェニルと０．０１重量％以上１．０重量％未満のビフェニルの全てが含有されていることを特徴とする請求項８記載の非水系電池用電解液。

14. *o*-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して０．４～５重量％であることを特徴とする請求項８記載の非水系電池用電解液。

- 25 15. 前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、およびブチレンカーボネート（ＢＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項８記載の非水系電池用電解液。

16. 前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカ

ーボネート（D E C）、およびエチルメチルカーボネート（E M C）、メチルプロピルカーボネート（M P C）、エチルプロピルカーボネート（E P C）から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 8 記載の非水系電池用電解液。

- 5 17. 非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電解液を含む非水系二次電池であって、前記非水電解液に、さらに酸化重合電位の異なる 2 種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系二次電池。
- 10 18. 前記酸化重合電位の異なる有機化合物として、 α -テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも 2 種類以上が含有されていることを特徴とする請求項 17 記載の非水系二次電池。
- 15 19. 前記非水系電解液の総量に対して 1.0 重量%以上 3.0 重量%以下の α -テルフェニルと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項 17 記載の非水系二次電池。
- 20 20. 前記非水系電解液の総量に対して 1.0 重量%以上 5.0 重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項 17 記載の非水系二次電池。
- 20 21. 前記非水系電解液の総量に対して 1.0 重量%以上 5.0 重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満の α -テルフェニルが含有されていることを特徴とする請求項 17 記載の非水系二次電池。
- 25 22. 前記非水系電解液の総量に対して 1.0 重量%以上 5.0 重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満の α -テルフェニルと 0.01 重量%以上 1.0 重量%未満のビフェニルの全てが含有されていることを特徴とする請求項 17 記載の非水系二次電池。
23. α -テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して 0.4～5 重量%であることを特徴とする請求項 17 記載の非水系二次電池。

24. リチウム含有金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極と、非水系電解液を備えた非水系二次電池において、前記非水系電解液は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水系溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解されている電解液であって、
5 さらに酸化重合電位の異なる2種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系二次電池。

25. 前記酸化重合電位の異なる有機化合物として、*o*-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上が含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。
10

26. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上3.0重量%以下の*o*-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

15 27. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

28. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満の*o*-テルフェニルが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。
20

29. 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシルベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満の*o*-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルの全てが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

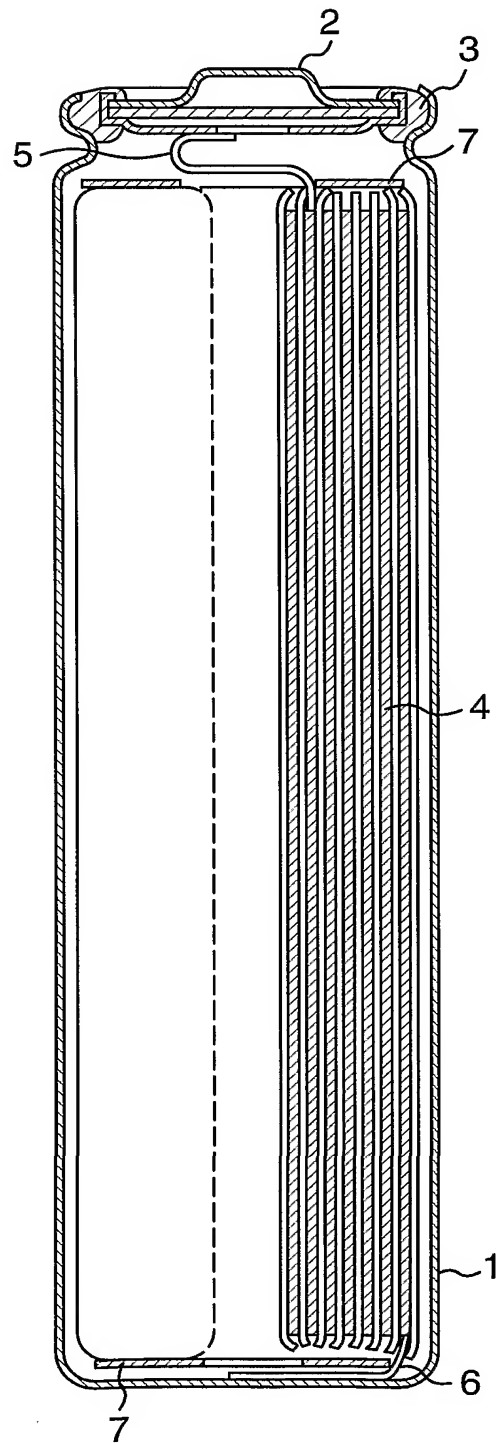
25 30. *o*-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して0.4～5重量%であることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

31. 前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、およびブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネ

ート（V C）から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 2 4 記載の非水系二次電池。

32. 前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、およびエチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 2 4 記載の非水系二次電池。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M 10/40, 6/00-6/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP 2001-126765 A (GS-Melcotec Co., Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Par. Nos. [0007] to [0010], [0018], [0025] to [0034] (Family: none)	1, 8 15-17 24, 31 32
PA		2-7 9-14 18-23 25-30
A	JP 2000-58116 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Full text (Family: none)	1-32
A	US 5879834 A (NEC Moil Energy Ltd.), 09 March, 1999 (09.03.99), Full text & JP 9-106835 A	1-32
PA	JP 2001-210364 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 03 August, 2001 (03.08.01), Full text (Family: none)	1-32



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November, 2001 (27.11.01)

Date of mailing of the international search report

11 December, 2001 (11.12.01)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40, 6/00-6/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2001-126765 A (ジーエス・メルコテック株式会社) 11. 5月. 2001 (11. 05. 01), 【0007】～【0010】, 【0018】, 【0025】～【0034】段落 (ファミリーなし)	1, 8 15-17 24, 31 32 2-7 9-14 18-23 25-30
PA		

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子



4X

3033

電話番号 03-3581-1101 内線 3476

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-58116 A (三洋電機株式会社) 25. 2 月. 2000 (25. 02. 00), 全文 (ファミリーなし)	1-32
A	US 5879834 A (NEC Moli Energy Ltd.,) 9. 3 月. 1999 (09. 03. 99), 全文 & JP 9-106 835 A	1-32
PA	JP 2001-210364 A (三菱化学株式会社) 3. 8 月. 2001 (03. 08. 01), 全文 (ファミリーなし)	1-32

DERWENT-ACC-NO: 2002-394512**DERWENT-WEEK:** 200838*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Electrolyte for non-aqueous secondary cells for e.g. mobile telephones has electrolyte dissolved in non-aqueous solvent where at least two organic compounds with different oxidation polymerization potential are contained in electrolyte

INVENTOR: ABE K; GOTO S ; HAMAMOTO S ; HAMAMOTO T ;
ISHIDA S ; TAKAGI M ; UEKI A ; WATANABE S

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK[MATU] ,
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
[MATU] , UBE IND LTD[UBEI] , GOTO S
[GOTOI] , HAMAMOTO T[HAMAI] , ISHIDA S
[ISHII] , TAKAGI M[TAKAI] , UEKI A[UEKII] ,
WATANABE S[WATAI]

PRIORITY-DATA: 2000JP-311626 (October 12, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 0231904 A1	April 18, 2002	JA
JP 2002117895 A	April 19, 2002	JA
US 20030118912 A1	June 26, 2003	EN
EP 1335445 A1	August 13, 2003	EN
TW 523946 A	March 11, 2003	ZH
KR 2003051609 A	June 25, 2003	KO
CN 1475038 A	February 11, 2004	ZH
CN 1242510 C	February 15, 2006	ZH
KR 747382 B1	August 7, 2007	KO

DESIGNATED-STATES: CN KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR
 GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR AT BE
 CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2002031904A1	N/A	2001WO- JP07434	August 29, 2001
JP2002117895A	N/A	2000JP- 311626	October 12, 2000
CN 1475038A	N/A	2001CN- 815478	August 29, 2001
CN 1242510C	N/A	2001CN- 815478	August 29, 2001
EP 1335445A1	N/A	2001EP- 963395	August 29, 2001
US20030118912A1	N/A	2001WO- JP07434	August 29, 2001
EP 1335445A1	N/A	2001WO- JP07434	August 29, 2001
KR 747382B1	N/A	2001WO- JP07434	August 29, 2001
TW 523946A	N/A	2001TW- 124944	October 9, 2001
US20030118912A1	N/A	2003US- 333617	January 22, 2003
KR2003051609A	N/A	2003KR- 701525	February 3, 2003
KR 747382B1	Based on	2003KR- 701525	February 3, 2003

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	H01M10/40 20060101
CIPS	H01M10/40 20060101
CIPS	H01M10/42 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 0231904 A1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Electrolyte for non-aqueous cells has electrolyte dissolved in non-aqueous solvent. At least two organic compounds with different oxidation polymerization potential are contained in electrolyte. Weight of organic compound with relatively lower oxidation polymerization potential is less than weight of organic compound with relatively higher oxidation polymerization potential.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for non-aqueous secondary cell including electrolyte.

USE - The electrolyte is used in non-aqueous secondary cells for e.g. mobile telephones, portable information terminal units, camcorders, personal computers, PDA, portable acoustic devices, electrical vehicles, power sources for load leveling.

ADVANTAGE - The battery has high stability to overcharging. The cell has excellent safety and storage characteristics.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Figure 1 shows a cylindrical cell.

Battery Case (1)

Sealing Plate (2)

Insulation Packing (3)

Electrode Plate Group (4)

Positive Electrode Lead (5)

Negative Electrode Lead (6)

Insulation Ring (7)

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Components: The organic compound is o-terphenyl, triphenylene, cyclohexylbenzene and/or biphenyl. The electrolyte is based on a cyclic carbonate such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate and/or vinylene carbonate, and a linear carbonate such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, methyl propyl carbonate and/or ethyl propyl carbonate.

Preferred Composition: The electrolyte contains 1-3 weight.% o-terphenyl, and 0.01-1 weight.% triphenylene based on total weight of electrolyte, or 1-5 weight.% cyclohexyl-benzene and 0.01-1 weight.% biphenyl based on total weight of electrolyte, or 1-5 weight.% cycloalkyl-benzene and 0.01-1 weight.% o-terphenyl based on total weight of electrolyte, or 1-5 weight.% cycloalkyl-benzene, 0.01-1 weight.% o-terphenyl and 0.01-1 weight.% biphenyl based on total weight of electrolyte. The total addition amount of organic compounds is 0.4-5 weight.% based on total of electrolyte.

Acetylene black (3%) and fluoro resin binder (7%) are mixed based on the weight of LiCoO₂ powder and suspended in carboxymethyl cellulose to form a positive electrode binder paste used to form a positive electrode. A negative electrode is formed by graphitization of mesophase microspheres. An electrolyte is formed by dissolving LiPF₆ in a solution in which ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate are mixed in a volume ratio of 30:70. To the electrolyte, 2 weight.% o-terphenyl and 0.2 weight.% triphenylene are

added based on total weight of electrolyte.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: ELECTROLYTIC NON AQUEOUS
SECONDARY CELL MOBILE TELEPHONE
DISSOLVE SOLVENT TWO ORGANIC
COMPOUND OXIDATION POLYMERISE
POTENTIAL CONTAIN

DERWENT-CLASS: E14 L03 X16

CPI-CODES: E07-A04; E08-C01; E10-A11B2; E10-J02A2; E10-J02B4; E31-K07; L03-E01C2;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-J08;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code
F012 F140 J5 J521 L9 L922 M280 M320 M413
M510 M521 M530 M540 M782 Q454 Q615 R023
Specific Compounds R00645 Registry Numbers
826

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code
F012 F014 F140 J5 J521 L9 L922 M210 M211
M240 M281 M320 M413 M510 M521 M530 M540
M782 Q454 Q615 R023 Specific Compounds
R00844 Registry Numbers 1956

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code
F012 F014 F140 J5 J521 L9 L922 M210 M212
M240 M281 M320 M413 M510 M521 M530 M540
M782 Q454 Q615 R023 Specific Compounds
RA1925 Registry Numbers 259868

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation Code
F012 F014 F015 F140 J5 J521 L9 L922 M210
M211 M240 M282 M320 M413 M510 M521 M530
M540 M782 Q454 Q615 R023 Specific
Compounds R10130 Registry Numbers 131171

Chemical Indexing M3 *05* Fragmentation Code
F012 F140 J5 J521 L9 L922 M280 M320 M413
M510 M521 M530 M540 M782 Q454 Q615 R023
Specific Compounds RA09RP Registry Numbers
22497

Chemical Indexing M3 *06* Fragmentation Code
K0 L4 L472 M210 M211 M272 M282 M320 M416
M620 M782 Q454 Q615 R023 Specific
Compounds R07250 Registry Numbers 815

Chemical Indexing M3 *07* Fragmentation Code
K0 L4 L472 M210 M212 M272 M282 M320 M416
M620 M782 Q454 Q615 R023 Specific
Compounds R21644 Registry Numbers 530

Chemical Indexing M3 *08* Fragmentation Code
K0 L4 L472 M210 M211 M212 M272 M282 M320
M416 M620 M782 Q454 Q615 R023 Specific
Compounds RA00AM Registry Numbers 193936

Chemical Indexing M3 *09* Fragmentation Code
K0 L4 L472 M210 M211 M213 M231 M272 M282
M320 M416 M620 M782 Q454 Q615 R023
Specific Compounds RA00AW Registry Numbers
200561

Chemical Indexing M3 *10* Fragmentation Code
K0 L4 L472 M210 M212 M213 M231 M272 M282
M320 M416 M620 M782 Q454 Q615 R023
Specific Compounds RA00AX Registry Numbers
200562

Chemical Indexing M3 *11* Fragmentation Code
G010 G011 G019 G100 M1 M111 M119 M280
M320 M414 M510 M520 M533 M540 M610 M782
Q454 R023 Specific Compounds R19812 Registry

Numbers 134425

Chemical Indexing M3 *12* Fragmentation Code
G000 G430 M280 M320 M414 M510 M520 M531
M540 M610 M782 Q454 R023 Ring Index
Numbers 05256 Specific Compounds R06047
Registry Numbers 130305

Chemical Indexing M3 *13* Fragmentation Code
G010 G030 G111 G563 M1 M113 M280 M320
M414 M510 M520 M531 M541 M610 M782 Q454
R023 Specific Compounds R14786 Registry
Numbers 55121

Chemical Indexing M3 *14* Fragmentation Code
G010 G019 G100 M1 M111 M280 M320 M414
M510 M520 M532 M540 M610 M782 Q454 R023
Specific Compounds R00594 Registry Numbers
190

Chemical Indexing M3 *15* Fragmentation Code
G010 G020 G021 G030 G040 G050 G111 G221
G553 G563 M1 M113 M115 M280 M320 M414
M510 M520 M531 M541 M610 M782 Q454 R023
Markush Compounds 006469401

Chemical Indexing M3 *16* Fragmentation Code
A103 A940 B115 B720 B752 B819 B831 C009
C100 C803 C804 C805 C806 C807 M411 M782
Q454 R023 Specific Compounds R10929 Registry
Numbers 131494

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-
NUMBERS:** ; 0594U ; 0645U ; 0844U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-111106

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-309305